

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-064193**

(43)Date of publication of application : **29.02.2000**

(51)Int.Cl.

D21H 19/34
D21H 19/20
D21H 19/10

(21)Application number : **10-227919**

(71)Applicant : **NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD**

(22)Date of filing : **12.08.1998**

(72)Inventor : **ONO YUJI**
TAKAHASHI NOBUYUKI
MIYANISHI TAKANORI

(54) NEWSPRINT PAPER FOR OFFSET PRINTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a newsprint paper for offset printing having high printing workability and free from damping water web breakage and sticking trouble by coating a base paper with a coating liquid containing a specific cationic starch, zirconium carbonate and cationic polystyrene particle.

SOLUTION: The objective newsprint paper for offset printing is produced by coating a newsprint base paper with a coating liquid produced by compounding a cationic starch chemically modified to a Brookfield viscosity of 20-100 cPs measured at 50°C as 15% aqueous solution and further cationized to a nitrogen content of ≥ 0.1 wt.% with zirconium carbonate and cationic polystyrene particle at weight ratios of 100: (5-15):(5-40). The coating rate is 0.2-1.2 g/m² per both faces in terms of dried solid content. The cationic polystyrene particle can be produced by polymerizing 70-95 wt.% of a styrenic unsaturated monomer, 0-30 wt.% of a cationic monomer, 1-30 wt.% of a cationic surfactant and 0-5 wt.% of a cationic polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-64193
(P2000-64193A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
D 2 1 H 19/34		D 2 1 H 1/42	4 L 0 5 5
19/20		1/34	D
19/10			A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-227919

(22) 出願日 平成10年8月12日 (1998. 8. 12)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 小野 裕司

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社中央研究所内

(72) 発明者 高橋 信行

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オフセット印刷用新聞用紙

(57) 【要約】

【課題】 坪量が低い新聞用紙をオフセット印刷する場合に、印刷作業性を損なわないように用紙のこわさを向上させ、湿し水断紙を防ぐためにサイズ性を有し、ネッパリトラブルのないオフセット印刷用新聞用紙を提供する。

【解決手段】 新聞印刷用紙原紙上に、窒素含有量が0.1重量%以上のカチオン澱粉、炭酸ジルコニウム塩、特定のカチオン性ポリスチレン粒子を含有する塗工層を、両面の塗布量が乾燥固形分換算で0.2~1.2 g/m²となるように設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 新聞印刷用原紙に、(i)窒素含量が0.1重量%以上のカチオン澱粉、(ii)炭酸ジルコニウム塩、並びに(iii) a)スチレン系不飽和単量体と、b)カチオン性単量体、c)カチオン性界面活性剤及びd)カチオン性重合開始剤のいずれか少なくとも1つと、から重合されたカチオン性ポリスチレン粒子、を含有する塗工層を設けたことを特徴とするオフセット印刷用新聞用紙。

【請求項2】 前記カチオン澱粉が、50℃、15%水溶液として測定したB型粘度が20～100cpsとなるように澱粉を化学変性後、続いて窒素含有量が0.1重量%以上になる様にカチオン変性したものであることを特徴とする請求項1に記載のオフセット印刷用新聞用紙。

【請求項3】 前記塗工層においてカチオン澱粉、炭酸ジルコニウム塩、カチオン性ポリスチレン粒子の3者の比率が、100：5～15：5～40であることを特徴とする請求項1又は2いずれかに記載のオフセット印刷用新聞用紙。

【請求項4】 前記カチオン性ポリスチレン粒子が、スチレン系不飽和単量体(a)が70～95重量%、カチオン性単量体(b)0～30重量%、カチオン性界面活性剤(c)1～30重量%、カチオン性重合開始剤(d)0～5重量%の重量比で合成されたものであることを特徴とする請求項1、2又は3いずれかに記載のオフセット印刷用新聞用紙。

【請求項5】 前記塗工層の塗工量の合計が乾燥固形分換算で両面0.2～1.2g/m²であることを特徴とする請求項1、2、3又は4いずれかに記載のオフセット印刷用新聞用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は低坪量の新聞用紙をオフセット印刷する場合に、印刷作業性を損なわないように用紙のこわさを向上させ、吸水性を低下させ湿し水断紙を防ぐためにサイズ性を付与するとともに、ネッパリトラブルのないオフセット印刷用新聞用紙を提供しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】巻取の径が同じでも連量が增やせるために作業の効率化が図れること、一部当たり重量を減少させるために作業の効率化が図れること、1部当たりの重量を変えることなくページ数を増やすことができるので新聞配達時の負担を増さないことから、新聞用紙の需要は軽量化の方向に進んでいる。しかし、軽量化の進展には、短時間でおこなわれる新聞印刷に支障をきたさない様なオフセット輪転印刷機への高い適応性、特に、紙のこわさの低下による印刷時のしわの発生が問題視されている。

【0003】オフセット新聞用紙として適切な紙物性をもつように紙層構造の面からの改良を図った例として、特開平3-227500号公報、特開平4-361686号公報が挙げら

れる。しかし、これらはバルブ原料、製造装置などの面で制限を受け、現在使用されている設備やバルブで実行できるものではない。一方、表面処理剤によるオフセット印刷新聞用紙の品質の改善技術としては、一般的には酸化澱粉が塗工されているが、紙のこわさを向上させるために塗布量を増加させるとブランケットに新聞用紙が取られるネッパリが発生する。また、特開平7-243192号公報に澱粉を酵素変性した後にカチオン化したカチオン澱粉を塗工する技術が開示されているが、これらは表面強度や浮き汚れ、地汚れなどの版汚れに関するもので、紙のこわさに関して記述はなく、吸水性をカチオン澱粉の塗布だけでは低下させることはできない。新聞用紙以外の紙で外添薬品により紙のこわさを向上させる技術としては、特開平59-130398号公報に水ガラスと高分子エマルジョンまたはラテックスを特定配合する方法、特開平60-155799号公報にポリビニルアルコール系樹脂でサイズされた紙に電子線や放射線を照射する方法、特開平60-173197号公報にポリビニルアルコール系重合体成分とポリアクリルアミド系重合体成分を混合する方法、特開平60-252800号公報にポリビニルアルコール系重合体存在下に、アクリルアミド系モノマーを特定重量比で配合して得た重合体による方法、特開平1-156597号公報にアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂とジルコニウム塩とを含む水溶液による方法、特開平6-65893号公報に(メタ)アクリルアミド、 α, β -不飽和カルボン酸、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド1モル当たり0.3～1モルのエチレン尿素、を重合成分とした水溶性共重合体による方法、特開平6-65894号公報に(メタ)アクリルアミド、 α, β -不飽和カルボン酸、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド1モル当たり0.3～1モルのジシアニジアミド、を重合成分とした水溶性共重合体による方法、特開平7-23890号公報にアルキルビニルエーテルと無水マレイン酸共重合体による方法、特開平8-100388号公報にはポリアミドエビクロロヒドリンやグリオキサールまたはメラニンホルマリン樹脂からなる耐水化剤とポリビニルアルコール、澱粉、ポリアクリルアミドやカルボキシメチルセルロース等の水溶性樹脂を塗布する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、いずれの方法も高価であり、新聞用紙の表面処理剤としては不適切である。澱粉、ポリビニルアルコール等の表面処理剤を多量に塗布すると、その表面処理剤が水で湿潤された状態では粘着性を示すため、新聞印刷用紙の製造時、あるいは印刷時に、粘着性に起因するトラブル(いわゆる「ネッパリ」と呼ばれる現象)を起こす問題があった。このため、印刷時に湿し水を使用するオフセット印

刷用新聞用紙に用いる表面処理剤は、表面強度向上効果のみならず、塗工品の粘着性が低いこと、言い換えれば、塗工品の剥離性が良好であることが必須の性能となっている。

【0005】また、新聞用紙をオフセット印刷する場合に吸水性が高い場合には、湿し水断紙が発生するので新聞用紙にサイズ性を付与する必要がある、サイズ剤を内添あるいは表面処理剤として外添する必要がある。一般的な外添サイズ剤は、繊維間の水素結合を阻害するので、サイズ剤を外添した場合には、外添していない場合と比較して紙力やこわさが低下する傾向にある、通常のサイズ剤ではサイズ性と紙力やこわさを同時に向上させるのは困難である。

【0006】紙のこわさは、紙が均質な材料で構成されていると仮定すると材料力学的に見て、紙厚の3乗に比例するから、新聞用紙の軽量化に伴いこわさは急激に低下する。このような現状から、軽量であって、所定のこわさを有し、ネッパリの発生しない（剥離強度の低い）、サイズ性の高いオフセット印刷用新聞用紙を提供することが切望されていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、窒素含量が0.1重量%以上のカチオン澱粉、炭酸ジルコニウム塩、及び特定のカチオン性ポリスチレン粒子を含有する塗工層を新聞印刷用紙原紙上に設けることによって解決された。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用するカチオン澱粉は窒素含有量が0.1重量%以上であることを特徴とする。特に、澱粉を化学変性により低粘度化し50℃、15%水溶液として測定したB型粘度が20~100cpsとなるように変性した後に、窒素含有量が0.1重量%以上になる様にカチオン変性した澱粉を使用することが好ましい。

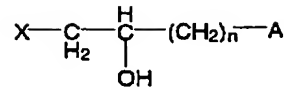
【0009】澱粉を酵素変性した場合は、澱粉中の結晶領域をアモルファス領域に変化することができないために、カチオン基の導入が不均一になり、紙表面に定着しづらい欠点がある。しかし、澱粉を酸処理あるいは酸化処理のような化学変性することにより、低粘度化及びカルボキシル基の導入、更に結晶領域をアモルファス領域に変化させることにより、その後のカチオン変性でカチオン基を均質に導入することが可能となる。

【0010】本発明で生澱粉を化学変性する場合は、次亜塩素酸、過硫酸アンモニウム、過ヨウ素酸などの一般的な酸化剤が使用される。

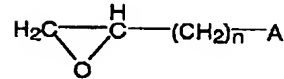
【0011】本発明で化学変性された澱粉をカチオン変性する場合には、製紙業界で一般的に使用されている澱粉分子の水酸基を3級アミノ基または第4級アミノ基を有する化合物でエーテル化して得られるものであり、下記の化合物が使用される。

【0012】

【化1】



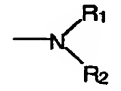
【化2】



ただし、化1、化2においてAは、下記の式1、式2又は式3：

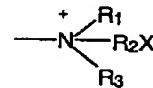
【0013】

【式1】



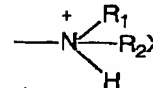
【0014】

【式2】



【0015】

【式3】



であり、ただし、上記化1、化2においてXはハロゲン原子団を表し、R₁、R₂及びR₃は各々炭素数1~4のアルキル基を表し、nは1~3の整数を表す。

【0016】本発明で使用する炭酸ジルコニウム塩は、炭酸ジルコニウムアンモニウムや炭酸ジルコニウムナトリウム、炭酸ジルコニウムカリウム等の一般的なものである。炭酸ジルコニウム塩を混合することで、理由は不明であるがスチレン系サイズ剤の効果が著しく向上する。更に、不透明度の低下を抑えることができる。

【0017】本発明で使用するカチオン性ポリスチレン粒子は、スチレン系不飽和単量体を乳化重合する際に使用する乳化剤としてカチオン性界面活性剤を使用したもの、スチレン系不飽和単量体を乳化重合する際にカチオン性重合開始剤を使用したもの、カチオン性単量体とスチレン不飽和単量体の溶液重合や塊状重合で合成した共重合体など、全てのカチオン性ポリスチレン粒子である。

【0018】すなわち、下記のa)と、b)~d)のいずれか少なくとも1つとから重合されたものである。

【0019】a)スチレン系不飽和単量体、

b)カチオン性単量体、

c)カチオン性界面活性剤、

d)カチオン性重合開始剤、

また、(a)が70～95重量%、(b)0～30重量%、(c)1～30重量%、(d)0～5重量%の重量比で合成されたものが好ましい。

【0020】本発明で使用するスチレン系不飽和単量体の例としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン等が挙げられる。

【0021】本発明で使用するカチオン性単量体は、メタクリルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、アクリロキシエチルトリエチルアンモニウムクロリドなどのラジカル重合が可能なカチオン性単量体から少なくとも1つ選ばれたものが好ましい。

【0022】本発明で使用するカチオン性界面活性剤としては、セチルメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ミストリルトリメチルアンモニウムブロミド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ビニルベンジルジメチルドデシルアンモニウム、あるいは、カチオン性ポリスチレン系界面活性剤、カチオン澱粉、カチオンポリアクリルアミドなどの界面活性のあるカチオン性高分子など、カチオン性界面活性剤から少なくとも1つ選ばれたものである。カチオン性界面活性剤としては、重合可能な界面活性剤を使用することも可能であり、この場合にはカチオン性界面活性剤とカチオン性単量体の両方の役割を果たす。

【0023】本発明で使用するカチオン性重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレン-イソブチルアミン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(イソブチルニトリル)ジヒドロクロライドなどの全てのラジカル重合が可能なカチオン性重合開始剤を使用できる。

【0024】このカチオン性ポリスチレンの粒子径は300nm以上であることが好ましい。このように比較的粒子径を大きくすることによって、紙の表面にカチオン性ポリスチレン粒子が留まり、さらに炭酸ジルコニウム塩と架橋することによってこわさ、表面強度を向上させ、さらに剥離強度を低下させることが可能となる。

【0025】この様な、カチオン澱粉と炭酸ジルコニウム塩とカチオン性ポリスチレン粒子を任意の比率で混合して塗料とするが、好ましくは、炭酸ジルコニウムがカチオン澱粉に対して5～15重量%の比率、カチオン性ポリスチレン粒子がカチオン澱粉に対して5～40重量%であることが望ましい。

【0026】本発明の塗工層の塗布量は両面の合計の乾燥固形分で0.2g/m²～1.2g/m²であることが好ましい。0.2g/m²未満では期待したこわさやサイズ性を得ることができない。1.2g/m²を超えると、サイズ性はさらに向上するが、こわさの向上は頭打ちになる。この範囲であればネッパリトラブルもなく、こわさとサイズ

性は同時に向上させることが可能となる。

【0027】

【作用】カチオン澱粉と300nm以上という大きな粒径のポリスチレン粒子と炭酸ジルコニウム塩を含有する本発明の表面処理剤を、原紙に塗布すると、乾燥と共に架橋し形成されるフィルムは、通常の澱粉サイズ剤等に比べ紙層内部に浸透することが少なく、原紙の極表面に留まるため少量で吸水性を低下させることができると共に、固い皮膜が紙のこわさを維持し、より紙表面に留まりやすいポリスチレン粒子が表出してネッパリを効果的に防止することができるものと思われる。

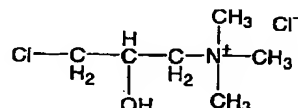
【0028】

【実施例】以下の、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】[合成例1] カチオン澱粉の製造
澱粉原料としてタピオカ澱粉を使用し、過硫酸アンモニウムで低粘度化した後に、[化3]に示されるカチオン化剤として3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル-トリメチルアンモニウムクロリドにより80℃、90分間のエーテル化反応で窒素含量0.16重量%のカチオン澱粉を作成した。最終的なカチオン澱粉の粘度は、50℃、15%濃度の糊化した水溶液としてB型粘度計で測定して66.4cpsであった。

【0030】

【化3】



【合成例2】カチオン性ポリスチレン粒子の製造
カチオン性ポリスチレン粒子は、カチオン性界面活性高分子(商品名: AS233、日本FM製)を乳化剤として使用し、スチレン(和光純薬製)2,000gとカチオン性界面活性高分子AS233を200gを混合して、水4,000mlを三つ口フラスコ中で混合し、30分間窒素置換を行い、溶存酸素を除去した後に、重合開始剤2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド(商品名: V-50、和光純薬製)を20g添加して乳化重合を行った。反応温度は60℃で反応時間は9時間で重合を行った。合成されたカチオン性ポリスチレン粒子は平均粒径513nm、ゼータ電位が32.7mVであった。

【0031】<新聞印刷用紙原紙の製造>機械バルブ40重量%、脱墨古紙バルブ40重量%、針葉樹晒クラフトバルブ20重量%から成る混合バルブに、硫酸バンド3重量%、ロジン系サイズ剤1重量%、紙力剤0.2重量%、歩留まり向上剤0.005重量%を内添した紙料を、ツインワイヤー抄紙機により抄紙し、坪量40g/m²の新聞印刷用原紙を得た。

【0032】<オフセット新聞印刷用紙の製造>

[実施例1] 合成例1のカチオン澱粉10重量%、合成例2

のカチオン化ポリスチレン粒子1.6重量%、炭酸ジルコニウムアンモニウム0.8重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に両面に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0033】[実施例2]合成例1のカチオン澱粉12重量%、合成例2のカチオン化ポリスチレン粒子2.0重量%、炭酸ジルコニウムアンモニウム1.0重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0034】[比較例1]水のみを300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0035】[比較例2]合成例1のカチオン澱粉10重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0036】[比較例3]合成例1のカチオン澱粉15重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0037】[比較例4]合成例1のカチオン澱粉8重量%、スチレンマレイン酸共重合体表面サイズ剤(商品名:コロパールM160、星光化学製)1.6重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0038】[比較例5]合成例1のカチオン澱粉12重量%、比較例4で使用したスチレンマレイン酸共重合体表面サイズ剤2.4重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

[比較例6]合成例1のカチオン澱粉8重量%、炭酸ジルコニウムアンモニウム0.67重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0039】[比較例7]合成例1のカチオン澱粉10重量%、炭酸ジルコニウムアンモニウム0.8重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0040】[比較例8]合成例1のカチオン澱粉12重量%、合成例2のカチオン性ポリスチレン粒子2.0重量%から成る水系の塗料を300m/分の速度でゲートロールコーターで上記新聞印刷用紙原紙に塗工し、オフセット新聞印刷用紙を得た。

【0041】実施例1~2、及び比較例1~8のオフセット新聞印刷用紙について、塗布量、クラーク曲げこわさ、点滴吸湿度、剥離強度について評価試験を行った。

【0042】塗布量:バイオセンサーBFDP(王子製紙(株)製)で測定した。

【0043】クラーク曲げこわさ:JISP 8143-1967に従い、オフセット新聞印刷用紙のマシン方向について測定した。

【0044】点滴吸湿度:オフセット新聞印刷用紙のフェルト面側を JAPAN TAPPI No.33に従って測定した。数値が高いほど吸水性は低く、100秒以上であれば十分なサイズ性がある。

【0045】剥離強度:オフセット新聞印刷用紙を4×6cmに2枚切り取り、塗工面を温度20℃の水に5秒間浸せき後、塗工面同士を密着させた。外側両面に新聞用紙原紙を重ね、50kg/m²の圧力でロールに通し、25℃、60RH%で24時間調湿した。3×6cmの試料片とした後に、引っ張り試験機で、引っ張り速度30mm/minの条件で測定を行った。測定値が大きいく程、剥がれにくい(逆の言い方をすると粘着性が高い)ことを意味する。本発明のオフセット印刷用新聞用紙では、剥離強度が20.0g/3cm以下のものを"剥離性が良好である"とした。

【0046】実施例及び比較例のオフセット印刷用新聞用紙の評価結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	塗布量 (g/m ²)	クラーク曲げこわさ (cm ³ /100)	点滴吸水度 (秒)	剥離強度 (g/3cm)
実施例 1	0.48	45.7	107	13.4
実施例 2	1.18	46.6	900	0
比較例 1	0	33.4	76	0
比較例 2	0.26	41.6	57	21.7
比較例 3	0.85	43.2	63	19.3
比較例 4	0.27	33.8	76	23.8
比較例 5	0.77	43.8	88	9.2
比較例 6	0.38	42.6	57	22.3
比較例 7	0.67	43.1	53	17.8
比較例 8	0.43	45.0	53	15.9

フロントページの続き

(72)発明者 宮西 孝則
 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
 株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4L055 AG10 AG37 AG48 AG63 AG73
 AG96 AH29 AJ04 BE08 EA14
 EA20 EA25 EA29 FA13 FA17
 FA30 GA16 GA19